

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-340831
(43)Date of publication of application : 13.12.1994

(51)Int.CI. C09D 5/44

(21)Application number : 05-151530 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD
(22)Date of filing : 28.05.1993 (72)Inventor : HAISHI HIDEHIKO
ENOMOTO TADASHI
ITO ISAO
YASUOKA YOSHIO

(54) CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an electrodeposition coating film very excellent in corrosion resistance, esp. in filiform corrosion resistance, on an object made of a steel material and an aluminum material in combination, such as a car body.

CONSTITUTION: An object, made of a steel material and an aluminum material in combination is coated with a cationic electrodeposition coating material contg. at least one compd. selected from among tungstic acid, and silicates, borates, chromates, molybdates and tungstates of a metal selected from among alkaline earth metals and zinc to obtain a coating film having an internal stress of 10 to 50kgf/cm² (in terms of a dried film thickness of 20μm).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-340831

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51)Int.CLS
C09D 5/44識別記号
PRG

序内登録番号

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 著求項の数2 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-151530

(22)出願日 平成5年(1993)5月28日

(71)出願人 関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 羽石 実彦
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 桐本 正
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 伊藤 功
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カチオン電着塗装方法

(57)【要約】

【構成】 鋼材及びアルミニウム材が混用される被塗物に、アルカリ土類金属、亜鉛なる金属のケイ酸塩、ホウ酸塩、クロム酸塩、モリブデン酸塩及びタンクステン酸塩並びにタンクステン酸から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有し、且つ得られる塗膜の内部応力が10~50 kgf/cm² (乾燥膜厚20 μmにて)となるカチオン電着塗料を塗装するカチオン電着塗装方法。

【効果】 自動車ボディなどの鋼材及びアルミニウム材が混用される被塗物に耐食性、特に耐糸錆性に非常に優れた電着塗膜を形成できる。

(2)

特開平6-340831

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材及びアルミニウム材が混用される被塗物に、アルカリ土類金属、亜鉛なる金属のケイ酸塩、ホウ酸塩、クロム酸塩、モリブデン酸塩及びタンクスステン酸塩並びにタンクスステン酸から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有し、且つ得られる塗膜の内部応力が10～50kgf/cm²（乾燥膜厚20μmにて）となるカチオン電着塗料を塗装することを特徴とするカチオン電着塗装方法。

【請求項2】 上記金属化合物が、ホウ酸亜鉛、タンクスステン酸カルシウム、タンクスステン酸から選ばれる少なくとも1種以上である請求項1記載の塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカチオン電着塗装方法に関する。詳しくは、自動車ボディなどの鋼材及びアルミニウム材を混用してなる被塗物に対して、非常に耐食性、特に耐糸錆性に優れた電着塗膜を形成しうるカチオン電着塗装方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 カチオン電着塗装は、つきまわり性に優れ、得られる塗膜の耐久性、防食性などにも優れることから、自動車ボディや下回り部品などの塗装に広く採用されている。かかる自動車ボディなどの素材としては、従来、鋼材が主に用いられていたが、近年、車体の軽量化傾向に伴い、部位により一部アルミニウム材に代替され鋼材とアルミニウム材が混用されるに至っている。

【0003】 該鋼材の腐食形態は、通常、水や酸素などの腐食因子により鋼材表面に結が形成され、該結層は多孔質で保護性に乏しい。 γ -FeOOHを主成分とするため腐食がさらに進行していくものであり、従って該鋼材表面を保護するための電着塗膜は、かかる腐食因子の侵入を阻止すべく架橋密度を高くする必要があり、必然的に内部応力の高い塗膜となりやすい。一方、アルミニウム材の腐食形態は、糸錆の生成が主である。該糸錆は、通常、表面に発生した腐食生成物（アルミニウム材ではAl(OH)₃が主）内の電池反応によりその一端から糸錆が糸状に生長し、その隙間膜を持ち上げて進行していくことから、塗膜にかかる力を緩和することにより糸錆の周りの付着劣化を抑制し糸錆の進行を阻止できると考えられる。従って耐糸錆のための電着塗膜は、該塗膜の内部応力をなるべく小さくする必要がある。このように一般的な鋼の防食と耐糸錆に対して電着塗膜に要求される物性は相反するものであり、鋼材及びアルミニウム材が混用される被塗物においてはその双方の耐食性を満足させる電着塗膜の形成が求められている。

【0004】 他方、電着塗膜中に、腐食に対するインヒビターを存在せしめて防食性を向上させる方法は従来行なわれていることであるが、例えば塩基性ケイ酸鉛やク

ロム酸鉛などを用いると鋼材の防食には非常に優れた効果を示すが、アルミニウム材に対しても逆に糸錆が発生しやすくなるという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋼材及びアルミニウム材を混用してなる被塗物において、どちらの素材に対しても非常に優れた耐食性を有する電着塗膜を形成すべく観察検討した結果、腐食に対するインヒビターとなる特定の金属化合物を含有せしめ、且つ、得られる塗膜の内部応力がある特定範囲に制御されるカチオン電着塗料を上記被塗物に電着塗装することにより、鋼材の腐食、アルミニウム材の糸錆のいずれをも良好に防止しうる電着塗膜を形成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、鋼材及びアルミニウム材が混用される被塗物に、アルカリ土類金属、亜鉛なる金属のケイ酸塩、ホウ酸塩、クロム酸塩、モリブデン酸塩及びタンクスステン酸塩並びにタンクスステン酸から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有し、且つ得られる塗膜の内部応力が10～50kgf/cm²（乾燥膜厚20μmにて）となるカチオン電着塗料を塗装することを特徴とするカチオン電着塗装方法を提供するものである。

【0007】 本発明において用いられるカチオン電着塗料は、アルカリ土類金属、亜鉛なる金属のケイ酸塩、ホウ酸塩、クロム酸塩、モリブデン酸塩及びタンクスステン酸塩並びにタンクスステン酸から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有する。かかる化合物の具体例としては、例えばケイ酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸マグネシウム、クロム酸ストロンチウム、モリブデン酸亜鉛、タンクスステン酸マグネシウム、タンクスステン酸カルシウム、タンクスステン酸などが挙げられ、このうちホウ酸亜鉛、タンクスステン酸カルシウム、タンクスステン酸などが特に好適に使用できる。

【0008】 上記化合物の含有量は、塗料中の樹脂固形分に対し広範囲にわたって変えることができるが、通常は金属換算で、1～10重量%、好ましくは、2～5重量%の範囲が適当である。

【0009】 上記化合物のカチオン電着塗料への導入は、分散用樹脂と分散してなるペースト状物として、すなわちエナメル化したものと配合することにより行なうことができる。上記分散用樹脂としては、後述するカチオン電着塗料用基体樹脂として列記のものを使用することができ、特にエポキシ系3級アミン型、アクリル系4級アンモニウム塩型、エポキシ系4級アンモニウム塩型の樹脂が好適に使用できる。

【0010】 上記化合物と分散用樹脂とのエナメル化は、通常の電着塗料組成物への顔料類の配合と同様にして行なうことができ、具体的には、該化合物を分散用樹脂等とともにポールミルなどの分散混合機中で分散処理してペースト状に調製することができる。その際上記化

59

(3)

特開平6-340831

3

合物とともに顔料類を分散してもよい。かかる調製された顔料ペーストとして塗料用バインダー（ペヒカル）樹脂成分等に配合することができ、該化合物の粉末が十分粉碎されることにより、防食能の向上が期待できる。

【0011】上記化合物とともに分散しうる顔料類としては、通常接着塗料に使用される顔料であれば特に制限なく任意の顔料が使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラなどの着色顔料；クレー、マイカ、パリタ、タルク、炭酸カルシウム、シリカなどの体质顔料；リンモリブデン酸アルミニウム、トリポリリン酸アルミニウムなどの防錆顔料が挙げられる。

【0012】本発明に用いられるカチオン接着塗料の基体樹脂としては、エポキシ系、アクリル系、ポリブタジエン系、アルキド系、ポリエステル系のいずれの樹脂でも使用することができるが、なかでも例えばアミン付加エポキシ樹脂に代表されるポリアミン樹脂が特に好ましく使用できる。

【0013】上記アミン付加エポキシ樹脂としては、例えば、(i)ポリエポキシド化合物と1級モノー及びボリアミン、2級モノー及びボリアミン又は1、2級混合ボリアミンとの付加物（例えば米国特許第3,984,299号明細書参照）；(ii)ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノー及びボリアミンとの付加物（例えば米国特許第4,017,438号明細書参照）；(iii)ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物（例えば特開昭59-43013号公報参照）などが挙げられる。

【0014】上記アミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、一般に少なくとも200、好ましくは400～4,000、更に好ましくは800～2,000の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。該ポリエポキシド化合物の形成のために用いられるポリフェノール化合物としては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0015】該ポリエポキシド化合物はポリオール、ボリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ボリ

4

アミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化台物などと一部反応させたものであってもよく、更にまた、ε-カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。

【0016】上記基体樹脂は、外部架橋型及び内部（又は自己）架橋型のいずれのタイプのものであってもよく、外部架橋型の樹脂の場合に併用される硬化剤としては、例えば（ブロック）ポリイソシアネート化合物やアミノ樹脂等の従来から既知の架橋剤であることができ、特にブロックポリイソシアネート化合物が好ましい。また、内部架橋型の樹脂としてはブロックポリイソシアネート基を導入したものが好適である。

【0017】上記外部架橋型で使用しうるブロックイソシアネート化合物は、各々理説上のポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物であることができる。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族または脂肪族のポリイソシアネート化合物及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物が挙げられる。

【0018】一方、前記イソシアネートブロック剤はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックイソシアネート化合物は高温において安定で且つ約100～200°Cに加熱した際、ブロック剤を解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えばε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、バラ-1-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；1-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等が挙げられる。

【0019】これらのうち、オキシム系及びラクタム系のブロック剤は、比較的低温で解離するブロック剤であるため、接着塗料組成物の硬化性の点から特に好適である。

【0020】ブロックイソシアネート基を基体樹脂分子中に有していて自己架橋するタイプにおける基体樹脂中

(4)

特開平6-340831

5

へのブロックイソシアネート基の導入方法は従来既知の方法を用いることができ、例えば部分ブロックしたポリイソシアネート化合物中の遊離のイソシアネート基と基体樹脂中の活性水素含有部とを反応させることによって導入することができる。

【0021】基体樹脂の中和・水性化は、通常、該樹脂をギ酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸で中和して水溶化・分散化することによって行なうことができる。

【0022】本発明に用いられるカチオン電着塗料には、必要に応じて、硬化触媒、有機溶剤、顔料分散剤、塗面調整剤などの塗料添加物を配合することができる。

【0023】本発明においては、得られる電着塗膜の内部応力が膜厚20μm(乾燥膜厚)の条件で10~50*

$$P = \frac{1}{6 h_1 (h_1 + h_2)} \cdot \frac{E \cdot h_2^3}{1 - \nu^2} \cdot \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad \dots (1)$$

(式中、 h_1 = 塗膜の膜厚(cm)、

h_2 = リン青銅板の厚さ(cm)、

E = リン青銅板のヤング率($12.24 \times 10^3 \text{ kgf/cm}^2$)、

ν = リン青銅板のボワッソン比(0.83)、

ρ_0 = 塗装前の板のたわみ(cm)、

ρ = 塗装後の板のたわみ(cm)を示し、

*ここで ρ は、

【数1】

$$\rho = \frac{\ell^2}{8 \delta} - \frac{\delta}{2}$$

で求められ、

【外1】

ℓ = たわんだ板の両端部をむすんだ距離(cm)、

δ = 板中央部から、たわんだ板の両端部をむすんだ膜までの距離(cm)を示す。)

【0025】得られる電着塗膜の内部応力を上記範囲とするには、種々方法があるが、例えば前記基体樹脂を通じるエボキシ樹脂とした場合には該樹脂中に一部軟質のポリエチレン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の可塑変性剤を適宜導入する方法、樹脂の硬化反応に寄与する基体樹脂と硬化剤の官能基比を調節する方法、内部又は外部架橋剤として官能基間が分子鎖の長い脂肪族系の化合物を用いる方法などが適当である。

【0026】上記カチオン電着塗料は使用に際して適宜脱イオン水で希釈して固形分濃度が約5~40重量%、pHを5.5~8.0の範囲内になるように調整することができる。

【0027】本発明のカチオン電着塗装方法は、上記塗料からなる電着浴を用いて部位により使用される素材の異なる被塗物に電着塗装を行なうものであり、その方法及び装置としては従来公知の方法及び装置を使用することができ、通常、浴温:15~35°C、塗圧:100~400V、電流密度:0.01~3A/dm²、通電時間:30秒~10分、極面積比(A/C):6/1~1/6、極間距離:10~100cmの条件下にて搅拌状態で電着することが望ましい。

【0028】本発明における被塗物は、鉄鋼材及びアルミニウム材が混用される。例えば自動車ボディなどであ

6

* kgf/cm²、好ましくは15~30 kgf/cm²となることが必須である。形成される塗膜の内部応力が50 kgf/cm²を越えると耐糸錆性が低下し、被塗物のアルミニウム材使用部で糸錆の発生が著しくなり、一方該内部応力が10 kgf/cm²未満であると、塗膜から腐食因子が侵入しやすくなり耐食性が著しく低下することとなるので好ましくない。

【0024】本発明において、電着塗膜の内部応力(P)は、リン青銅板(0.1×10×120mm)の片面側に膜厚20μm(乾燥膜厚)の塗膜を形成し、塗装前後のリン青銅板のたわみを求め、下記式にあてはめて求めたものである。

【数1】

【0029】本発明の方法により形成される電着塗膜の膜厚(乾燥状態)は5~50μmの範囲内が適当である。

【0030】【発明の効果】本発明によれば、自動車ボディのような鋼材及びアルミニウム材を混用してなる被塗物においてどちらの素材に対しても非常に優れた耐食性、耐糸錆性を有する電着塗膜を形成することができる。

【0031】【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0032】カチオン電着塗料用樹脂の製造
製造例1

搅拌機、温度計、窒素導入管及び逐流冷却器を取り付けたフラスコに、エボキシ当量190のビスフェノールジグリシルエーテル1.006gにエボキシ当量313のポリプロピレングリコールジグリシルエーテル60

(5)

特開平6-340831

7

0.8gとビスフェノールA 59.4g及びジエタノールアミン2.1gを加え、窒素ガス吹き込み下、110°Cでエポキシ濃度が0.818になるまで反応させる。次いでエチレングリコールモノブチルエーテル59.9gで希釈冷却し、90°Cになったところで、ジエタノールアミン1.94gを加え、エポキシ基がなくなるまで反応させ、固形分80%、第一級水酸基当量64.7、アミン価4.3、3をもつポリプロピレングリコール変性エポキシポリアミン樹脂溶液を得た。

【0033】製造例2

上記と同様な反応装置にエポキシ当量19.0のビスフェノールジグリシンジルエーテル1, 26.2gにエポキシ当量3.13のポリプロピレングリコールジグリシンジルエーテル30.0gとビスフェノールA 63.8g及びジエタノ*

表1

*ールアミン2.1gを加え、窒素ガス吹き込み下、110°Cでエポキシ濃度が0.818になるまで反応させる。次いでエチレングリコールモノブチルエーテル59.9gで希釈冷却し、90°Cになったところで、ジエタノールアミン1.94gを加え、エポキシ基がなくなるまで反応させ、固形分80%、第一級水酸基当量64.7、アミン価4.3、3をもつポリプロピレングリコール変性エポキシポリアミン樹脂溶液を得た。

【0034】顔料ベーストの製造

10 下記表1に示す各配合成分をそれぞれボールミルに加え、40時間分散処理して顔料ベーストA～Eを得た。

【0035】

【表1】

	顔料ベースト				
	A	B	C	D	E
エポキシ系4級アンモニウム塩型顔料分散樹脂	5	5	5	5	5
酸化チタン	14	14	14	14	14
精製クレー	10	10	10	10	10
カーボンブラック	1	1	1	1	1
ジオクチル錫オキサイド	3	3	3	3	3
タンゲステン酸	3				
ホウ酸亜鉛		3			
タンゲステン酸カルシウム			3		
堿基性ケイ酸鉛					3
脱イオン水	33.7	33.7	33.7	36.7	33.7

【0036】実施例及び比較例

前記製造例で得た樹脂溶液8.7.5部(樹脂固形分で7.0部)、キシリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物(XDI)3.0部(固形分で)、10%酢酸1.5部を配合し、均一に搅拌した後、脱イオン水1.50部を強く搅拌しながら約1.5分間かけて滴下し、固形分33.6%のカチオン電着用クリヤーエマルジョンとした。このクリヤーエマルジョン2.98部に上記表1の配合の顔料ベースト6.9.7部を搅拌しながら加え脱イオン水で希釈して固形分20%のカチオン電着塗料をそれぞれ作成し、各電着塗料浴中に、パールボンド#3030(日本バーカライジング社製、リン酸亜鉛処理剤)で化成処理した0.8×1.5×7.0mmの大きさの冷延ダル鋼板および5000系(A1-Mg-Cu合金系)アルミニウム板を浸漬し、これらをカットとして電圧300Vで膜厚が約2.0μm(乾燥膜厚で)となるよう電着塗装し、水洗後170°Cで20分間焼付けて各塗装板を得た。これらの塗装板の性能試験結果を表2に示す。

【0037】尚、表2中の(注1)～(注3)は下記の

30 とおりである。

【0038】(注1)塗膜の内部応力: 0.1×10×1.20mmの大きさのリン青銅板の片側に膜厚2.0μm(乾燥膜厚で)の塗膜を形成し、塗装前後のリン青銅板のたわみを測定し、前述の式(1)より塗膜の内部応力(kgf/cm²)を求めた。

【0039】(注2)耐糸締性: 塗板(アルミニウム板)を素地に連するようにクロスカットした後、これをJIS-Z-2371に準じて48時間塩水噴霧試験(5%NaCl水溶液を35°Cで噴霧)を行ない、その後該塗板を脱イオン水で洗净し、温度40°C・相対湿度80%に保った容器内に入れて480時間経過後、取り出してカット部からの糸締の最大長さ(mm)を調べた。

【0040】(注3)耐塩水噴霧性: 塗板(鋼板)に素地に連するようクロスカットを入れJIS-Z-2371に準じて840時間塩水噴霧試験を行ないカット部からのブクレ・綿巾(mm)を調べた。

【0041】

【表2】

(5)

9

特開平6-340831

10

表2

			実施例			比較例			
塗 料 組 成	樹脂 溶液	種類	1	2	3	1	2	3	4
			製着例 1	同左	同左	同左	同左	製着例 2	製着例 1
	配合量 (固形分)		70	70	70	70	70	70	90
	X D I 配合量 (固形分)		30	30	30	30	30	30	10
	歯科ペースト種		A	B	C	D	E	A	A
	塗膜の内離応力 (kgf/cm ²) (注1)		20	20	20	20	40	55	8
	耐糞錆性 (mm) (注2)		1.0	2.0	2.0	3.0	7.0	6.0	1.0
	耐塩水噴霧性 (mm) (注3)		1.0	1.0	1.0	2.5	0.5	1.0	5.0

フロントページの続き

(72)発明者 安岡 英雄
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 開
 西ペイント株式会社内